

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-88081

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|-----------|----|--------|
| C10G 47/12 | | 2115-4H | | |
| B01J 23/85 | | M 8017-4G | | |
| 27/18 | | X 9342-4G | | |
| 35/10 | 301 | A 7821-4G | | |
| C10G 49/04 | | 2115-4H | | |

審査請求 未請求 請求項の数2(全10頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-------------|-----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平5-93010 | (71)出願人 | 591002658 テキサコ・デベロップメント・コーポレーション TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION アメリカ合衆国10650ニューヨーク州・ホワイトブレインズ・ウエストチェスタヴェニウ・2000 |
| (22)出願日 | 平成5年(1993)4月20日 | (72)発明者 | ベイーシン・ユージン・ダイ アメリカ合衆国、テキサス 77640、ポート・アーサー、ブリタニー・アベニュー 3437 |
| (31)優先権主張番号 | 870970 | (74)代理人 | 弁理士 津国 肇 (外1名) |
| (32)優先日 | 1992年4月20日 | | 最終頁に続く |
| (33)優先権主張国 | 米国(US) | | |

(54)【発明の名称】 水素化転換法

(57)【要約】

【構成】 沸点が540℃以上の重質炭化水素を接触的に水素化転換する方法であって、特定の細孔構造を有する全表面積165～230m²/g、全細孔容積が0.5～0.8ml/gの多孔質アルミナ担体に、第8族金属の酸化物3～6重量%、第6B族金属の酸化物14.5～24重量%を担持させた触媒に、上記の重質炭化水素を接触させる方法。

【効果】 沸点が540℃未満の炭化水素生成物が得られ、高い脱硫、脱金属、アスファルテン分解および残留炭素減少が達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 約540℃を越える温度で沸騰する成分を硫黄、金属およびアスファルテンとともに含む炭化水素供給原料を接触的に水素化転換する方法であって、第VIII族金属の酸化物3～6重量%、第VIB族金属の酸化物14.5～24重量%およびリン酸化物0～6重量%を担持した多孔質アルミナ担体からなり、165～230m²/gの全表面積、0.5～0.8ml/gの全細孔容積、および全細孔容積の約5%未満が、約80Å未満の直径を有する一次マイクロ細孔として存在し、細孔モード約100～135Å±20Åの直径を有する二次マイクロ細孔が、250Å未満の直径を有する細孔を有するマイクロ細孔容積の少なくとも約65%の量で存在し、全細孔容積の約22～29%が直径250Å以上のマクロ細孔として存在するような細孔直径分布を示す触媒の存在下に、該炭化水素供給原料を水素と等温水素化处理条件で接触させて、それにより、540℃を越える温度で沸騰する成分、硫黄、金属およびアスファルテンの含有量が減少した水素化处理された生成物を形成し、次いで、該水素化处理された生成物を回収することを特徴とする方法。

【請求項2】 第VIII族金属の酸化物3～6重量%、第VIB族金属の酸化物14.5～24重量%およびリン酸化物0～6重量%を担持した多孔質アルミナ担体からなる触媒であって、165～230m²/gの全表面積、0.5～0.8ml/gの全細孔容積、および全細孔容積の約5%未満が、約80Å未満の直径を有する一次マイクロ細孔として存在し、細孔モード100～135Å±20Åの直径を有する二次マイクロ細孔が、250Å未満の直径を有する細孔を有するマイクロ細孔容積の少なくとも約65%の量で存在し、全細孔容積の約22～29%が直径250Å以上のマクロ細孔として存在するような細孔直径分布を示すことを特徴とする触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、炭化水素原料を水素化处理する方法に関し、より詳細には、特定の孔径分布を示す触媒を使用する水素化転換法に関する。

【0002】

【従来の技術】 当業者に周知であるように、重質の炭化水素、例えば約540℃(1,000°F)を越える沸点を有するものを、より高い経済的価値を特徴とする軽質の炭化水素に転換することが望まれる。また、炭化水素原料、特に石油残渣油を処理して、水素化脱硫(HDS)、水素化脱硝(HDN)、残留炭素減少(CCR)ならびに水素化脱金属(HDM)、特にニッケル化合物の除去(HDNI)およびバナジウム化合物の除去(HDV)をはじめとする他の目標を達成することも望ましい。

【0003】 これらの方法は、通常、比較的小さな直径を有する細孔(すなわち、本明細書において250Å未満の直径を有する細孔と定義するマイクロ細孔)および比較的大きな直径を有する細孔(すなわち、本明細書において250Åを越える直径を有する細孔と定義するマクロ細孔)を特定の範囲で有する水素化处理触媒を使用する。

【0004】 米国特許第5,047,142号明細書

(Daiらの)は、硫黄および金属を含有する原料の水素化处理に有用な触媒組成物であって、多孔質アルミナに担持されたニッケルもしくはコバルトの酸化物およびモリブデンの酸化物を含み、触媒のモリブデン分が6.0未満の値を有し、ニッケルもしくはコバルトの15～30%が酸抽出可能な形態にあり、150～210m²/gの表面積、0.50～0.75ml/gの全細孔容積(TPV)、およびTPVのうち、25%未満が100Å未満の直径を有する細孔にあり、70.0～85.0%が100～160Åの直径を有する細孔にあり、1.0～15.0%が250Åを越える直径を有する細孔にあるような孔径分布を示す触媒組成物を開示している。

【0005】 米国特許第4,941,964号明細書

(Daiらの)は、硫黄および金属を含有する原料の水素化处理法であって、触媒が等温条件に維持され、均一な品質の原料にさらされるようなあり方で、該原料を水素および該触媒に接触させる方法を開示している。この場合、該触媒は、多孔質アルミナに担持された第VIII族金属の酸化物、第VIB族金属の酸化物および0～2.0重量%のリンの酸化物を含み、150～210m²/gの表面積および0.50～0.75ml/gの全細孔容積(TPV)を有し、TPVのうち、70～85%が100～160Åの直径を有する細孔にあり、5.5～22.0%が250Åを越える直径を有する細孔にあるようなものである。

【0006】 初期の石油留出物水素化处理触媒は、一般に、非常に小さなマイクロ細孔直径(例えば100Å未満)および広めの孔径分布を示す単一形態(monomodal)の触媒であった。第一世代の石油残渣油水素化处理触媒は、大きな分子の拡散抵抗を克服するために、留出物水素化处理触媒の細孔構造に、多量のマクロ細孔を導入することによって開発された。完全に複形態(bimodal)のHDS/HDM触媒と考えられるそのような触媒は、米国特許第4,395,328号および同第4,089,774号の触媒によって例示されている。

【0007】 石油残渣油処理のための改良された触媒を開発するもう一つの方法は、上記の拡散の限界を克服するために、本質的に単一形態の触媒(顕著なマクロ多孔度を有しない)のマイクロ細孔の直径を拡大することを行った。石油残渣油HDSの改良のために設計された、小さなマイクロ細孔直径および低いマクロ多孔度を示す本質的に単一形態の触媒には、米国特許第4,738,94

4号、同第4, 652, 545号、同第4, 341, 625号、同第4, 309, 378号、同第4, 306, 965号、同第4, 297, 242号、同第4, 066, 574号、同第4, 051, 021号、同第4, 048, 060号(第一段階の触媒)、同第3, 770, 617号および同第3, 692, 698号の各明細書に開示された触媒がある。石油残渣油HDMの改良のために設計された、大きめのマイクロ細孔直径および低いマクロ多孔度を示す本質的に単一形態の触媒には、米国特許第4, 328, 127号、同第4, 309, 278号、同第4, 082, 695号、同第4, 048, 060号(第二段階の触媒)および同第3, 876, 523号の各明細書に開示された触媒がある。

【0008】石油残渣油処理のための改良された触媒を開発する最近の方法は、上記の単一形態のHDS触媒とHDM触媒との中間のマイクロ細孔直径、ならびに540℃を越える沸点を有する水素化処理された石油残渣油の石油釜残HDS(すなわち、炭化水素生成物からの硫黄除去)の場合の拡散限界を克服するに十分なマクロ多孔度を有するが、触媒粒子内部の被毒を制限するためにマクロ多孔度が制限されている触媒の使用を含む。上記の単一形態のHDS触媒とHDM触媒との中間のマクロ細孔直径を有し、マクロ多孔度が制限されている触媒には、米国特許第4, 941, 964号および同第5, 047, 142号の各明細書の触媒がある。

【0009】しかし、上述したタイプの触媒のいずれも、540℃を越える沸点を有する原料成分を、540℃未満の沸点を有する生成物にする、所望のレベルの水素化転換を達成し、同時により低い硫黄含有量を示す540℃+の生成物を生じさせるのに効果的であることは、見出されていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、炭化水素供給原料を水素化処理する方法を提供することである。他の目的は、当業者には明白になるであろう。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、その特定の態様によると、540℃を越える温度で沸騰する成分、硫黄、金属およびアスファルテンを含む炭化水素供給原料を水素化処理する方法であって、第VIII族金属の酸化物3~6重量%、第VIB族金属の酸化物14.5~24重

量%およびリン酸化物0~6重量%を担持した多孔質アルミナ担体からなり、165~230m²/gの全表面積、0.5~0.8ml/gの全細孔容積TPV、および全細孔容積の約5%未満が、約80Å未満の直径を有する一次マイクロ細孔として存在し、細孔モード約100~135Å±20Åの直径を有する二次マイクロ細孔が、250Å未満の直径を有する細孔を有するマイクロ細孔容積の少なくとも約65%の量で存在し、全細孔容積の約22~29%が直径250Å以上のマクロ細孔として存在するような細孔直径分布を示す触媒の存在下に、該炭化水素供給原料を水素と等温水素化処理条件で接触させて、それにより、540℃を越える温度で沸騰する成分、硫黄、金属およびアスファルテンの含有量が減少している水素化処理された生成物を形成することを含む方法に関する。

【0012】本発明の方法に原料として用いることができる炭化水素供給原料には、重質で高沸点の石油留分、代表的には軽油、真空軽油、石油コークス、残渣油、真空残渣油などがある。本発明の方法は、540℃を越える温度で沸騰する成分を含む高沸点油を処理して、それらを540℃未満の温度で沸騰する生成物に転換することに特に有用である。供給原料は、540℃を越える温度で沸騰する成分、金属、硫黄およびアスファルテンが望ましくないほど高い含有量で存在することを特徴とする、340℃を越える沸点を有する石油留分であることができる。

【0013】本発明の方法の特別な特徴は、本発明が炭化水素供給原料、特に約540℃を越える温度で沸騰する成分を含むものを処理して、540℃未満で沸騰する成分の含有量の増大、ならびに望ましくない成分、代表的には金属、硫黄およびアスファルテンの含有量の減少(本明細書においては、原料または生成物中のn-ヘプタン不溶分の量からトルエン不溶分の量を引いたものとして定義する)を特徴とする生成物を形成することができることである。

【0014】使用することができる代表的な供給原料は、表1に示す性質を有するアラビア中質/重質の真空残渣油である。

【0015】

【表1】

表1

| 性質 | 数値 |
|--------------------------|-------|
| API比重 | 4.8 |
| 540℃+成分、容量% | 87.5 |
| 540℃+成分、重量% | 88.5 |
| 540℃-成分、重量% | 11.5 |
| 硫黄、重量% | 5.0 |
| 総窒素、重量ppm | 4480 |
| 水素、重量% | 10.27 |
| 炭素、重量% | 84.26 |
| Alcor社のMCR試験器、重量% | 22.2 |
| 動粘度、cSt | |
| 100℃ | 2430 |
| 120℃ | 410 |
| 150℃ | 117 |
| 流動点、華氏 | 110 |
| n-C ₆ 不溶分、重量% | 28.4 |
| n-C ₇ 不溶分、重量% | 9.96 |
| トルエン不溶分、重量% | 0.02 |
| アスファルテン、重量% | 9.94 |
| 金属、重量ppm | |
| Ni | 49 |
| V | 134 |
| Fe | 10 |
| Cu | 3 |
| Na | 49 |
| 総金属、重量ppm | 245 |
| 塩化物、重量ppm | 28 |

【0016】本発明の方法の実施においては、炭化水素供給原料を、触媒の存在下に、水素と等温水素化処理条件で接触させる。水素は、340～1,690Nm³/m³ (2,000～10,000SCFB)、好ましくは500～1,350Nm³/m³ (3,000～8,000SCFB)、例えば1,180Nm³/m³ (7,000SCFB)の速度で供給する。操作温度は、通常は340～450℃、好ましくは370～430℃、例えば410℃である。操作は本質的には等温であり、温度は、通常、触媒床を通じて約11℃未満だけ変化してもよい。操作圧力は、313～727MPa (1,500～3,500psig)、

40 好ましくは375～520MPa (1,800～2,500psig)、例えば468MPa (2,250psig)であることができる。

【0017】触媒担体はアルミナであることができる。アルミナは、α-、β-、θ-またはγ-のいずれであってもよいが、γ-アルミナを使用することが好ましい。

【0018】使用することができるアルミナ担体は、全表面積、全細孔容積および細孔直径分布を特徴とする完成した触媒をもたらす。全表面積は、165～230m²/g、好ましくは195～215m²/g、例えば209m²/g

である。全細孔容積は、0.5~0.8ml/g、好ましくは0.73~0.8ml/g、例えば0.77ml/gである。

【0019】細孔直径分布は、全細孔容積のうち5%未満、好ましくは0~3%、例えば1.9%が、約80Å未満の直径を有する一次マイクロ細孔として存在するようなものである。

【0020】細孔モード100~135Å、好ましくは105~125Å、例えば約105Å±20Åである細孔直径を有する二次マイクロ細孔が、250Å未満の直径を有する細孔を有するマイクロ細孔容量の65%以上、好ましくは65~70%、例えば68%の量で存在する。

【0021】約250Åを越える直径を有するマクロ細孔は、全細孔容積の約22~29%、好ましくは25~29%、例えば26%の量で存在する。

【0022】完成した触媒における孔径分布、特に、直径100~135Åの二次マイクロ細孔の割合は、その触媒を調製するための仕込みアルミナにおけるその割合と本質的に同じである。完成した触媒の全表面積、全細孔容積および細孔容量は、その触媒を調製するための仕込みアルミナの90~100%、例えば97%であることができる。

【0023】アルミナ供給原料に金属を付加して、第VI族金属の酸化物3~6重量%、好ましくは3~3.5重量%、例えば3.2重量%、第VIB族金属の酸化物14.5~24重量%、好ましくは14.5~16.5重量%、例えば5.2重量%およびリン酸化物(P_2O_5)0~6重量%、好ましくは0~0.2重量%、例えば0.2重量%以下を含む生成物触媒を得ることができる。

【0024】第VIII族金属は、非貴金属、例えば鉄、コバルトまたはニッケルであることもできるし、貴金属、例えばルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムまたは白金であることもできる。このような金属は、通常、水溶性塩（例えば、硝酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩など）の10~50%、例えば30%の水溶液として、アルミナに付加することができる。好ましい金属はニッケルであり、硝酸ニッケルの30重量%水溶液として使用することができる。

【0025】第VIB族金属は、クロム、モリブデンまたはタングステンであることが好ましい。このような金属は、通常、水溶性塩、例えばモリブデン酸アンモニウムの10~25%、例えば15%の水溶液として、アルミナに付加することができる。

【0026】リン成分を使用するならば、リン酸 H_3PO_4 の20~90%、例えば85重量%の水溶液として使用することができる。

【0027】これらの触媒金属（および、存在するならば、リン）をアルミナ担体に付加するためには、アルミナ担体を触媒金属の溶液に浸漬することができる。金属とリンとを同時に担持することが好ましいが、それぞれ

を別々に担持することも可能である。リンが含まれない場合、少量の H_2O_2 を添加して、含浸溶液を安定化してもよい。各金属の担持は、アルミナ担体を水溶液に12~36時間、例えば24時間、15~37℃、例えば26℃で浸漬したのち、水抜きし、104~148℃、例えば121℃で；2~10時間、例えば4時間乾燥させ、482~648℃、例えば590℃で0.5~5時間、例えば0.5時間焼成することにより、実施することができる。

【0028】仕込みアルミナは、鑄造または押出しにより、所望の形状に形成することが好ましい。好ましくは、触媒を押出しして、直径0.9~1mm、例えば0.95mm、長さ2.5~12.7mm、例えば3.8mmの円筒形に形成してもよい。

【0029】本発明の方法の実施においては、直径0.95mm、長さ3.8mmの押出した円筒形物の形態にあることが好ましい触媒を反応器に入れることができる。粒径の分布は、0.5mmを越えるものを最大0.5重量%、5.0mmを越えるものを最大5重量%、1.6mmを越えるものを最大10重量%、2.5mmを越えるものを最大40重量%、15mmを越えるものを最大10重量%とすることができる。炭化水素供給原料は、液相中、343~426℃、好ましくは371~426℃、例えば410℃および313~727MPa、好ましくは417~624MPa、例えば468MPaで、触媒床の下部に導入する。炭化水素供給原料とともに、水素ガスを、504~1,680Nm³/m³、好ましくは840~1,350Nm³/m³、例えば1,180Nm³/m³の量で導入する。炭化水素供給原料は、0.1~3、好ましくは0.3~1、例えば0.56のLHSVで触媒床を通過する。操作中、触媒床が拡張して、画定された上部レベルを有する沸騰床を形成する。操作は本質的には等温であり、入口と出口との通常の最大温度差は0~28℃、好ましくは0~17℃、例えば8℃である。

【0030】それほど好ましくはない実施態様においては、反応を、本質的に等温の条件を与える1個以上の連続攪拌槽型反応器(CSTR)において実施してもよい。

【0031】好ましくは沸騰床を含む反応器を通過する間に、炭化水素原料は、水素化処理反応により、沸点がより低い生成物に転換されることができる。代表的な実施態様においては、540℃を越える温度で沸騰する成分60~95重量%、例えば89重量%、および315~540℃の範囲で沸騰する成分0~30重量%、例えば12重量%を含む供給原料を水素化処理して、540℃を越える温度で沸騰する成分を35~65重量%、例えば58重量%しか含まない生成物に転換することができる。元の供給原料の硫黄は通常5.0重量%であり、未転換の540℃+成分の硫黄含有量は通常は3.1重量%である。

【0032】

【発明の効果】本発明は、次のものを含む利点を特徴とすることが、当業者に明らかになるであろう。すなわち、

(i) 540℃未満で沸騰する炭化水素生成物を得ることができ；

(ii) 脱硫度の高い炭化水素生成物を得るように操作することができ；

(iii) 金属含有量の低下を特徴とする炭化水素生成物を得るように操作することができ；

(iv) 生成物のうち340～540℃で沸騰する部分が、

窒素および硫黄の含有量の望ましい低下をも特徴とし；

(v) 生成物のうち540℃+の成分が、硫黄含有量の大幅な低下を特徴とし；

(vi) 生成物のうち540℃+の成分が、アスファルテン含有量の大幅な低下を特徴とし；

(vii) 液状生成物全体が低いアスファルテン含有量の特徴とする。

【0033】このように、単位操作性を改善し、下流側の分別器具における沈殿物の付着によって生じる予定外*20

表2

| 性 質 | 完成した触媒 | 仕込みアルミナ |
|-----------------------|--------|---------|
| TSA m ² /g | 197 | 224 |
| TPV ml/g | 0.78 | 0.99 |
| PV % <100 Å | 15 | 19 |
| 100～160 Å | 53 | 48 |
| <160 Å | 68 | 67 |
| >160 Å | 32 | 33 |
| >250 Å | 26 | 26 |
| 500～10,000 Å | 22 | 22 |

【0038】直径0.9～1mmの押出品の形態のアルミナ(780g)を、27℃で、硝酸ニッケル六水和物122g、モリブデン酸アンモニウム185gおよび過酸化水素40mlを含む水溶液820mlに含浸した。この触媒を121℃(250°F)で4時間乾燥させ、590℃(1,095°F)で30分間焼成した。

【0039】生成物である触媒の成分は次のとおりであった。

【0040】

【表3】

40

表3

| 成分 | 重量% |
|-------------------------------|-------|
| MoO ₃ | 15.2 |
| NiO | 3.2 |
| SiO ₂ | ≤ 2.5 |
| SO ₄ | ≤ 0.8 |
| Na ₂ O | ≤ 0.1 |
| P ₂ O ₅ | < 0.2 |

*の運転停止を避けることが期待される。

【0034】

【実施例】以下の例により、本発明の方法の実際が当業者に明らかになるであろう。なお、別段指定のないかぎり、部はすべて重量部である。アスタリスク(*)は比較例を示す。

【0035】例1

本発明の方法を実施する現在知られる最良の形態を表すこの例においては、供給炭化水素は、上記の表に示す性質を有するアラビア中質/重質真空残渣油であった。この供給炭化水素は、とりわけ、540℃を越える沸点を有する成分87.5容量%、硫黄5重量%および金属総含有量245重量ppmを特徴とするものであった。

【0036】触媒は、表2に示す性質を有する市販のγ-アルミナから調製した。表2には、アルミナ1gあたりの全表面積TSA(m²)、1gあたりの全細孔容積TPV(cm³)およびそこに記した直径(Å)の細孔から得られるTPVの%としての細孔容積PVを記す。

【0037】

【表2】

【0041】この触媒はまた、供給原料のアルミナと本質的に同じ全細孔容積、全表面積および孔径分布率を特徴としていた(表2を参照)。しかし、全表面積および全細孔容積は、いくぶん減少することもある。

【0042】触媒(100部)は、直径1mm、長さ3.8mmの円筒形の形態であった。この触媒を26℃で24時間乾燥させたのち、543℃で1時間焼成した。この触媒を反応容器に入れ、反応容器の中に沸騰床を維持し

た。

【0043】供給炭化水素を液相中、410℃および468MPaで、0.56の空間速度で沸騰床に導入した。水素を1,180Nm³/m³の量で導入した。

*【0044】生成物を捕集、分析して、表4のデータを

【0045】

【表4】

表4

| 結 果 | 数 値 |
|--------------------------|------|
| % 硫黄除去 | 63 |
| % 残留炭素減少 | 45 |
| % Ni除去 | 54 |
| % V除去 | 75 |
| % 未転換の540℃+留分中のS | 3.0 |
| % 340~540℃留分中のS | 1.05 |
| % 540℃+留分の540℃-物質への水素化転換 | 40.2 |
| % 340~540℃留分中のN | 0.22 |

【0046】蒸留により、(i)340℃までの初留点で沸騰する第一の留分、(ii)340~540℃で沸騰する第二の留分、および(iii)540℃を越える温度で沸騰する第三の留分を回収した。それらの性質と分析結果

【0047】

【表5】

表5

例1

| 留分1:340℃まで | 生 成 物 |
|--------------|-------|
| 比重 | 0.85 |
| 硫黄、重量% | 0.25 |
| 留分2:340~540℃ | |
| 比重 | 0.93 |
| 硫黄、重量% | 1.05 |
| 総N、重量ppm | 2242 |
| アルカリ性N、重量ppm | 812 |
| 留分3:540℃+ | |
| 比重 | 1.03 |
| 硫黄、重量% | 3.07 |

【0048】表5から、本発明の方法が、540℃未満で沸騰する物質の転換率を40.2重量%にまで増大しうることが明らかである。540℃+留分の硫黄含有量は、原料中の5.0重量%から3.1重量%に低下した。金属含有量は、245重量ppmから85重量ppmに減少した。

【0049】本発明の方法は、通常、8.5のアスファ

ルテン分解有利指数 (Asphaltene Cracking Advantage) を示す (比較例7の従来技術による市販の対照触媒と対比して測定)。本発明の触媒を使用することによって得られる生成物の540℃+成分のアスファルテン含有量は、従来技術による市販の対照触媒の場合の11.95重量%に対比して、10.36重量%であった。

【0050】本発明の方法は、通常、8.5の水素化脱金属有利指数 (Hydrodemetallation Advantage) を示す

(比較例7の従来技術による市販の対照触媒に対比して測定)。水素化脱金属 (HDV) 有利指数は、特定の例について測定した重量%HDV (X) から基準について測定した重量%HDV (Y) を引き、その差を基準の重量%HDVによって割ったものとして計算した。

【0051】本発明の触媒を使用することによって得られる生成物の540℃+成分のアスファルテン含有量は、10.36重量%であった。代表的な従来技術による対照触媒は、11.95重量%のアスファルテン含有量を示した。

【0052】例2~7

実験例2および3においては、触媒は、異なる量の触媒金属を含み、TPV、TSAおよび孔径分布が異なる

(すべて、表6に示す) ことを除き、例1の場合と同様に調製した。また、比較例4~7をも含めた。比較例5では、市販のNiMo触媒 (Criterion Catalyst社が販売するHDS-1443 Bブランド) を使用した。これらの実施例および比較例に用いた触媒の化学組成と担体の性質を表6に、得られたHDVおよびHDNiの、比較例7を基準にした相対比を表7に示す。

【0053】

【表6】

表6 触媒の性質

| | 1 NiMo | 2 NiMo | 3 NiMo | 7* NiMo | 4* NiMoP | 5* NiMo | 6* NiMoP |
|--|-----------|-----------|-----------|------------|-------------|------------|-------------|
| 化学組成 (重量%) | | | | | | | |
| MoO ₃ | 14.5~16.5 | 14.5~16.5 | 14.5~16.5 | 11.5~14.5 | 14.5~15.5 | 14.5~15.5 | 14.5~16.5 |
| NiO | 3.0~3.5 | 3.0~3.5 | 3.0~3.5 | 3.2~4.0 | 3.0~3.5 | 3.0~3.5 | 3.0~3.5 |
| CoO | なし | なし | なし | なし | なし | なし | なし |
| SiO ₂ | ≤2.5 | ≤2.5 | ≤2.5 | ≤1.0 | ≤2.5 | ≤2.5 | ≤2.5 |
| SO ₂ | ≤0.8 | ≤0.8 | ≤0.8 | ≤0.8 | ≤0.8 | ≤0.8 | ≤0.8 |
| Na ₂ O | ≤0.1 | ≤0.1 | ≤0.1 | ≤0.05 | ≤0.1 | ≤0.1 | ≤0.1 |
| P ₂ O ₅ | ≤0.2 | ≤0.2 | ≤0.2 | ≤0.2 | 1.5~1.9 | ≤0.2 | 1.6 |
| 表面積 (m ² /g) | 209 | 190 | 170 | 314 | 182 | 194 | 269 |
| TPV (ml/g)** | 0.77 | 0.79 | 0.80 | 0.74 | 0.69 | 0.64 | 0.71 |
| PV<80 Å (%TPV)** | 1.9 | 0.7 | 0.3 | 53.3 | 2.1 | 1.3 | 33.9 |
| 中央値PD、容量、Å** | 122 | 135 | 146 | 73 | 130 | 120 | 89 |
| マイクロ細孔モード | | | | | | | |
| (dV/dD) _{MAX} 、Å** | 105 | 121 | 131 | 50 | 121 | 116 | 80 |
| PV dV/dD _{MAX} ±20 Å (%PV<250 Å)** | 68.1 | 67.8 | 66.3 | 72.2 | 68.9 | 65.2 | 70.2 |
| PV>250 Å (%TPV)** | 25.9 | 27.8 | 28.1 | 34.1 | 15.5 | 7.3 | 15.8 |
| PV>160 Å (%TPV)** | 32.3 | 35.2 | 40.1 | 37.4 | 23.2 | 16.3 | 20.6 |
| PV 500 ~10,000 Å (%TPV)** | 21.8 | 23.3 | 22.9 | 29 | 10.2 | 3.5 | 11.3 |

* 比較例

*1 Micromeritics Autopore 9220水銀多孔度測定装置によって測定した細孔構造情報

【0054】

* * 【表7】

表7

水素化脱金属の平均有利率 (%)
(触媒寿命0.035 ~1.05m³/kg)

| 触媒 | HDV** | HDNi**2 |
|------|-------|---------|
| 例1 | +2.2 | +9.5 |
| 比較例7 | 基準=0 | 基準=0 |
| 比較例4 | -5.0 | +3.6 |
| 比較例5 | -4.2 | +6.7 |
| 比較例6 | -10.3 | -3.2 |

*1 $\frac{\text{測定したHDVの重量\%} - \text{基準HDVの重量\%}}{\text{基準HDVの重量\%}}$

*2 $\frac{\text{測定したHDNiの重量\%} - \text{基準HDNiの重量\%}}{\text{基準HDNiの重量\%}}$

【0055】表7から、本発明の方法が、比較例の場合 除去を示すことが明らかである。
におけるよりも、バナジウムおよびニッケルの高水準の 50 【0056】平均触媒活性(重量%単位)を、触媒寿命

0.035~1.05m³/kg の範囲にわたって測定した * 【0057】
結果を表8に示す。 【表8】

表8

| 平均接触活性 (重量%) (触媒寿命0.035 ~1.05m ³ /kg) | | 触 媒 | | | | | |
|---|--|------|-------|-------|-------|-------|---|
| | | 例 1 | 比較例 7 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 | |
| % 硫黄除去 | | 62.8 | 57.7 | 63.8 | 67.3 | 64.0 | |
| % 残留炭素減少 ^{*1} | | 45.0 | 40.0 | 45.8 | 48.0 | 49.0 | |
| % ニッケル除去 | | 54.1 | 49.4 | 51.2 | 52.7 | 47.8 | * |
| % バナジウム除去 | | 75.4 | 73.8 | 70.1 | 70.7 | 66.2 | |
| % 540℃+成分の540℃-物質への水素化転換 ^{*2} | | 40.2 | 41.2 | 41.6 | 41.6 | 44.9 | |
| % 水素化転換有利指数 ^{*3} | | -2.5 | 基準=0 | -0.5 | +1.0 | +9.0 | |

*1 Alcor 社の微量残留炭素試験器による測定

*2 触媒1ポンドあたり0.1から約4.0バレルまでの触媒寿命の平均

*3 測定した540℃+成分の重量%転換率 - 基準の540℃+成分の重量%転換率

基準の540℃+成分の重量%転換率

【0058】例1ならびに比較例4~7について、測定 40
した脱金属有利指数は表9のとおりである。

【0059】

【表9】

表9

| 例 | 水素化脱金属有利指数 | |
|---------|------------|------|
| | HDV | HDNi |
| 1 | +2.2 | +9.5 |
| 4 (比較例) | -5.0 | +3.6 |
| 5 (比較例) | -4.2 | +6.7 |
| 6 (比較例) | -10.3 | -3.2 |
| 7 (比較例) | 基準=0 | 基準=0 |

【0060】例1ならびに各比較例の平均の品質パラメーターを表10に示す。 * 【0061】

* 【表10】
表10

| 平均製品品質パラメータ (触媒寿命0.1~4.0バレル/ポンド) | | | | | |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|
| 触 媒 | | | | | |
| | 例1 | 比較例7 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 |
| 初留点~340℃ | | | | | |
| 比重 (g/ml) | 0.85 | 0.85 | 0.85 | 0.85 | 0.85 |
| 硫黄 (重量%) | 0.25 | 0.34 | 0.25 | 0.18 | 0.23 |
| 340~540℃ | | | | | |
| 比重 (g/ml) | 0.93 | 0.94 | 0.93 | 0.93 | 0.93 |
| 硫黄 (重量%) | 1.05 | 1.26 | 0.94 | 0.73 | 0.80 |
| 540℃+ | | | | | |
| 比重 (g/ml) | 1.03 | 1.04 | 1.03 | 1.03 | 1.03 |
| 硫黄 (重量%) | 3.07 | 3.42 | 3.11 | 2.86 | 3.32 |
| アスファルテン (重量%) | 0.4 | 12.0 | 12.0 | 11.4 | 14.0 |

【0062】上記の表7~10から、次の結論を導くことができる。すなわち、

- (i) 本発明の例1および2の触媒は、水素化脱硫およびアスファルテン転換に使用されると、望ましい結果を達成する。
- (ii) 本発明の方法は、供給原料の脱ニッケル処理 (HD Ni) を高いレベルで達成する。
- (iii) 本発明の方法は、高水準のアスファルテン分解転

換を達成する。

(iv) 本発明の方法は、供給原料の水素化脱金属 (HDM) を高いレベルで達成する。

(v) 本発明の方法は、高水準の残留炭素減少 (CCR) を達成する。

(vi) 本発明の方法は、約540℃を越える沸点を有する原料成分を、540℃未満の沸点を有する生成物成分に転換することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵
// C07B 61/00

識別記号 庁内整理番号
300

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 ジェラルド・バーデル・ネルソン
アメリカ合衆国、テキサス 77627、ネイ
ダーランド、ムーア・ドライブ 3208

(72) 発明者 ゴバノン・ノンゲブリ
アメリカ合衆国、テキサス 77641、ポー
ト・ニーチェス、ゲイルウッド・ドライブ
3161

(72) 発明者 レイ・アール・ブラット
アメリカ合衆国、テキサス 77641、ポー
ト・ニーチェス、ラウンド・タワー・レー
ン 2806

(72) 発明者 デビッド・エドワード・シャーウッド
アメリカ合衆国、テキサス 77651、ビュ
ーモント、トエンティース・ストリート
1010